

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

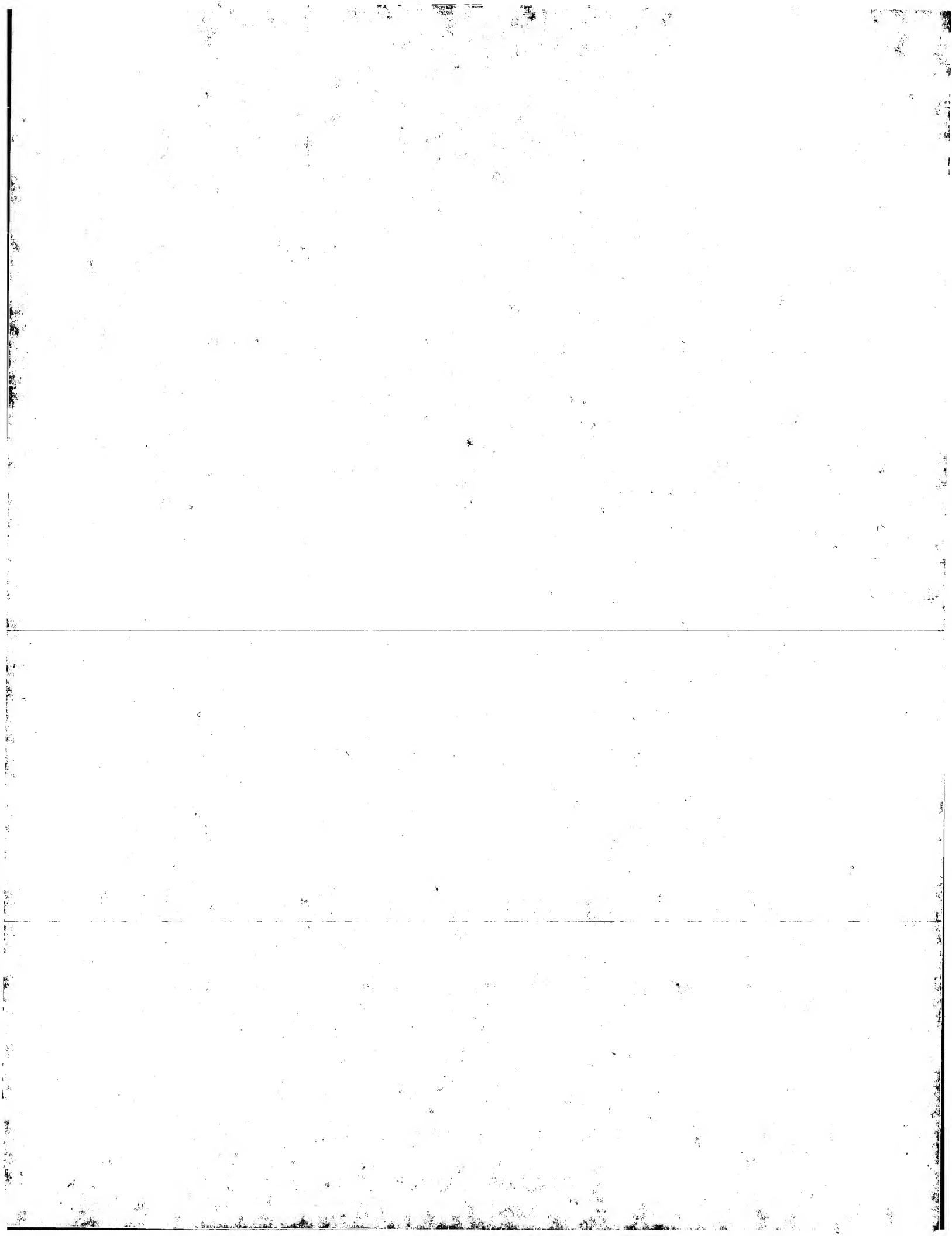
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**





(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 797 376 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.09.1997 Patentblatt 1997/39

(51) Int. Cl.⁶: H05B 33/14

(21) Anmeldenummer: 97103671.0

(22) Anmeldetag: 06.03.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LI NL

- Eischner, Andreas, Dr.
45479 Mülheim (DE)
- Michaelis, Stephan, Dr.
51519 Odenthal (DE)
- Thurm, Siegfried, Dr.
40668 Meerbusch (DE)
- Claussen, Uwe, Dr.
51379 Leverkusen (DE)
- Egerer, Gerhard
92724 Trabitz (DE)
- Karg, Siegfried, Dr.
91807 Solnhofen (DE)

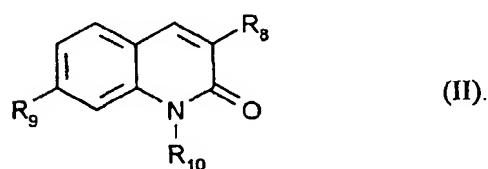
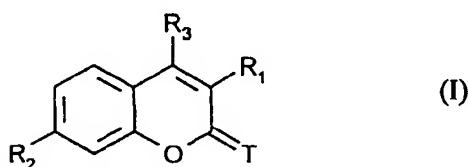
(30) Priorität: 19.03.1996 DE 19610723

(71) Anmelder: BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• Wehrmann, Rolf, Dr.
47800 Krefeld (DE)

(54) Elektrolumineszierende Anordnungen unter Verwendung von Blendsystemen

(57) Gegenstand der Erfindung sind elektrolumineszierende Anordnungen, die mindestens 2 Elektroden, die Basiselektrode 2 und die Topelektrode 8 und eine die lichtemittierende Schicht 5, die einen Farbstoff der Formel (I) und/oder (II) enthält, enthalten:



EP 0 797 376 A2

EP 0 797 376 A2

Beschr. ibung

Eine elektrolumineszierende (EL) Anordnung ist dadurch charakterisiert, daß sie unter Anlegung einer elektrischen Spannung unter Stromfluß Licht aussendet. Derartige Anordnungen sind unter der Bezeichnung "Leuchtdioden" (LEDs = light emitting diodes) seit langem in der Technik bekannt. Die Emission von Licht kommt dadurch zustande, daß positive Ladungen ("Löcher", holes) und negative Ladungen ("Elektronen", electrons) unter Aussendung von Licht rekombinieren.

Bei der Entwicklung lichtemittierender Bauteile für Elektronik oder Photonik kommen heute hauptsächlich anorganische Halbleiter, wie Galliumarsenid, zum Einsatz. Auf Basis derartiger Substanzen können punktförmige Anzeigeelemente hergestellt werden. Großflächige Anordnungen sind nicht möglich.

Neben den Halbleiterleuchtdioden sind elektrolumineszierende Anordnungen auf Basis aufgedampfter niedermolekularer organischer Verbindungen bekannt (US-P 4 539 507, US-P 4 769 262, US-P 5 077 142, EP-A 406 762). Auch mit diesen Materialien können - bedingt durch das Herstellverfahren - nur kleindimensionierte LEDs hergestellt werden. Außerdem besitzen diese elektrolumineszierenden Anordnungen nur sehr geringe Lebensdauern.

Weiterhin werden Polymere, wie Poly-(p-phenylene) und Poly-(p-phenylenvinylene) (PPV) als elektrolumineszierende Polymere beschrieben: G. Leising et al., Adv. Mater. 4 (1992) No. 1; Friend et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 32 (1992); Saito et al., Polymer, 1990, Vol. 31, 1137; Friend et al., Physical Review B, Vol. 42, No. 18, 11670 oder WO 90/13148. Weitere Beispiele für PPV in Elektrolumineszenzanzeigen werden in EP-A 443 861, WO-A-9203490 und 92003491 beschrieben.

EP-A 0 294 061 stellt einen optischen Modulator auf Basis von Polyacetylen vor.

Zur Herstellung flexibler Polymer-LEDs haben Heeger et al. lösliche konjugierte PPV-Derivate vorgeschlagen (WO 92/16023).

Polymerblends unterschiedlicher Zusammensetzung sind ebenfalls bekannt: M. Stolka et al., Pure & Appl. Chem., Vol. 67, No. 1, pp. 1775-182, 1995; H. Bässler et al., Adv. Mater. 1995, 7, No. 6, 551; K. Nagai et al., Appl. Phys. Lett. 67 (16), 1995, 2281; EP-A 532 798.

Die organischen EL-Anordnungen enthalten in der Regel eine oder mehrere Schichten aus organischen Ladungs-transportverbindungen. Der prinzipielle Aufbau in der Reihenfolge der Schichten ist wie folgt:

- | | |
|----|-------------------------------------|
| 1 | Träger, Substrat |
| 2 | Basiselektrode |
| 3 | Löcher-injizierende Schicht |
| 4 | Löcher-transportierende Schicht |
| 5 | Licht-emittierende Schicht |
| 6 | Elektronen-transportierende Schicht |
| 7 | Elektronen-injizierende Schicht |
| 8 | Topelektrode |
| 9 | Kontakte |
| 10 | Umhüllung, Verkapselung. |

Dieser Aufbau stellt den allgemeinsten Fall dar und kann vereinfacht werden, indem einzelne Schichten weggelassen werden, so daß eine Schicht mehrere Aufgaben übernimmt. Im einfachsten Fall besteht eine EL-Anordnung aus zwei Elektroden, zwischen denen sich eine organische Schicht befindet, die alle Funktionen - inklusive der Emission von Licht - erfüllt. Derartige Systeme sind z.B. in der Anmeldung WO 90/13148 auf der Basis von Poly-(p-phenylenvinylene) beschrieben.

Der Aufbau von Mehrschichtsystem kann durch Aufdampfverfahren, bei denen die Schichten sukzessive aus der Gasphase aufgebracht werden oder durch Gießverfahren erfolgen. Gießverfahren sind aufgrund der höheren Prozeßgeschwindigkeiten bevorzugt. Allerdings stellt der Anlöseprozeß einer bereits aufgebrachten Schicht beim Überschichten mit der nächsten Schicht eine Schwierigkeit dar.

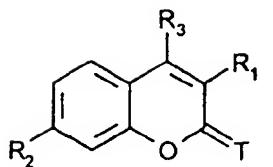
Es besteht die Aufgabe, Blendsysteme auf Basis von Fluoreszenzfarbstoffen und geeigneten Bindern zum Aufbau von Ein- und Mehrschichtanordnungen bereitzustellen.

Es wurde nun gefunden, daß Fluoreszenzfarbstoffe der unten angegebenen allgemeinen Formel (I) und (II) in transparenten Thermoplasten dispergiert und durch Gießverfahren zu Schichtsystemen verarbeitet werden können.

Gegenstand der Erfindung sind elektrolumineszierende Anordnungen, die mindestens 2 Elektroden, die Basiselektrode 2 und die Topelektrode 8 und eine die lichtemittierende Schicht 5, die einen Farbstoff der Formel (I) und/oder (II) enthält, enthalten:

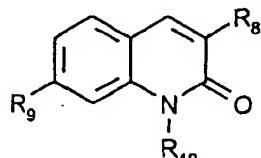
EP 0 797 376 A2

5



(I)

10

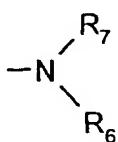


(II)

15

wobei

- 20 T für Sauerstoff oder NR₄ steht,
wobei
- 25 R₄ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht;
- 30 R₁ und R₈ ein über ein C-Atom gebundener carbo- oder heterocyclischer 5- oder 6-gliedriger Ring oder ein über ein N-Atom gebundener 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer Ring bedeutet, der zu einer durch die Cumarin-N-Heterocyclus gelegten Achse rotationsunsymmetrisch ist, wobei die genannten 5- oder 6-gliedrigen Ringe nicht-ionogene Substituenten tragen können und an sie ein gegebenenfalls substituierter Benzol- oder ein gegebenenfalls substituierter Naphthalinring ankondensiert sein kann;
- 35 R₂ und R₉ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl bedeutet oder für -O-R₅ oder für



40

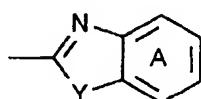
steht, wobei

- 45 R₅, R₆, R₇ oder R₁₀ gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl stehen.
- 50 R₃ für H oder CN sieht.
- R₁ und R₈ stehen bevorzugt für einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der 1, 2 oder 3 Heteroatome aus der Reihe N, O, S enthält und an den ein Benzolring ankondensiert sein kann, wobei sowohl der heterocyclische Ring wie auch der ankondensierte Benzolring durch beispielsweise Alkyl, Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl, Halogen, Alkoxy, Cyan und Acyl substituiert sein können.

Als Beispiele für R₁ bzw. R₈ in der Bedeutung eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes an den ein Benzolring ankondensiert sein kann, seien genannt: Pyrazol, Imidazol, Thiazol, Oxazol, 1,2,4-Triazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, Benzimidazol, Benzthiazol, Benzoaxazol, Pyridin.

EP 0 797 376 A2

Besonders bevorzugt stehen R₁ und R₈ für einen heterocyclischen Rest der Formel



(III)

10 in der

Y Sauerstoff, Schwefel oder NR¹¹ bezeichnet, wobei

15 R¹¹ für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Cycloalkyl oder Aralkyl steht und der Ring A durch vorzugsweise 1 bis 2 Substituenten aus der Reihe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Brom, Chlor, Phenyl, Cyclohexyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Sulfonyl oder C₁-C₄-Alkoxycarabonyl substituiert sein kann.

Alkyl (R₅, R₆, R₇, R₁₀, R₁₁ und als nicht-ionogener Substituent der 5- oder 6-gliedrigen Ringe gemäß R₁ und R₈) steht bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl.

20 Alkenyl (R₅, R₆, R₇, R₁₀) steht bevorzugt für C₂-C₇-Alkenyl, insbesondere Allyl.

Aryl (R₅, R₆, R₇, R₁₁ und als nicht-ionogener Substituent der 5- oder 6-gliedrigen Ringe R₁) steht bevorzugt für Phenyl.

Cycloalkyl (R₅, R₆, R₇, R₁₀, R₁₁ und als nicht-ionogener Substituent der 5- oder 6-gliedrigen Ringe gemäß R₁ und R₈) steht bevorzugt für C₃-C₇-Cycloalkyl, besonders bevorzugt für Cyclohexyl.

25 Aralkyl (R₅, R₆, R₇, R₁₀, R₁₁ und als nicht-ionogener Substituent der 5- oder 6-gliedrigen Ringe R₁) steht bevorzugt für Benzyl und Phenethyl.

Acyl (R₁ und R₈) steht bevorzugt für (C₁-C₆-Alkyl)-carbonyl, Benzoyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl und Phenylsulfonyl.

Halogen als nicht-ionogener Substituent der 5- oder 6-gliedrigen Ringe gemäß R₁ und R₈ steht bevorzugt für Chlor, Brom und Fluor.

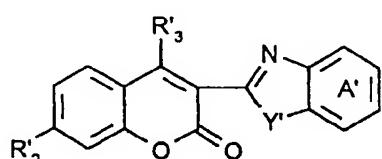
30 Alkoxy als nicht-ionogener Substituent der 5- oder 6-gliedrigen Ringe gemäß R₁ und R₈ steht bevorzugt für C₁-C₆-Alkoxy.

Substituiertes Alkyl (R₅, R₆, R₇, R₁₀, R₁₁, R₄) steht für Alkyl, das beispielsweise durch Halogen wie Chlor und Brom, Hydroxyl, Cyan, Trifluormethyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, durch C₁-C₆-Alkyl und Phenyl mono- und disubstituiertes Carbamoyl, Sulfamoyl, durch C₁-C₆-Alkyl und Phenyl mono- und disubstituiertes Sulfamoyl und durch C₁-C₆-Phenyl mono- oder disubstituiertes Amino, substituiert sein kann.

35 Substituiertes Aryl (R₅, R₆, R₇, R₁₀, R₁₁, R₄) substituiertes Cycloalkyl (R₂ und R₉) und substituiertes Aralkyl (R₂ und R₉) steht für Aryl, Cycloalkyl oder Aralkyl, (R₂ und R₉) steht für Aryl, Cycloalkyl oder Aralkyl, die neben den vorstehend für Alkyl genannten Substituenten beispielsweise noch durch C₁-C₆-Alkyl substituiert sein können.

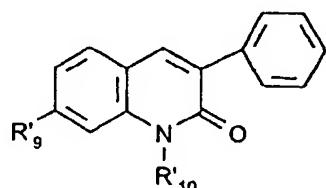
Bevorzugt als lichtemittierende Farbstoffe sind Farbstoffe der Formeln

40



(IV)

50



(V)

55

in d en

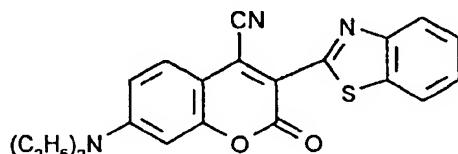
EP 0 797 376 A2

- R_{2'} C₁-C₄-Dialkylamino, insbesonder Dimethylamino und Diethylamino,
 R_{3'} H oder CN
 5 Y' O, NR'₅ oder S bezeichnen, wobei
 R'₅ C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl oder Phenyl bezeichnet und
 der Ring A' durch C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Methyl, C₁-C₄-Alkoxy, insbesondere Methoxy, Halogen, insbesondere
 10 Chlor, Alkylsulfonyl, insbesondere Methylsulfonyl und Sulfamoyl substituiert sein kann.

Beispiele für Farbstoffe sind

15

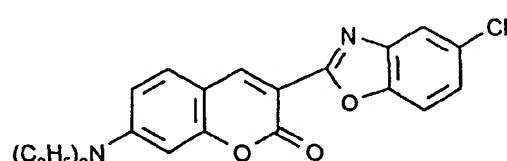
Fb 1



20

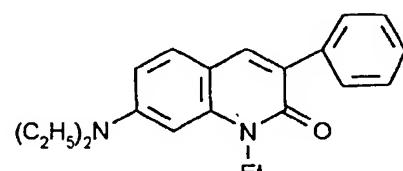
25

Fb 2



30

Fb 3



35

Erfundungsgemäß werden unter Ladungstransportverbindungen alle Verbindungen verstanden, die in irgendeiner Art und Weise Löcher und/oder Elektronen transportieren. Darunter fallen auch ausdrücklich diejenigen Verbindungen, die Bestandteile der Emitter-Schicht sind, also photolumineszierende Materialien darstellen, wie z.B. Fluoreszenzfarbstoffe oder Phenylaminderivate bzw. allgemeine tertiäre Amine.

In der Literatur wird eine Vielzahl von organischen Verbindungen beschrieben, die Ladungen (Löcher und/oder Elektronen) transportieren. Verwendet werden überwiegend niedermolekulare Substanzen, die z.B. im Hochvakuum aufgedampft werden. Meistens handelt es sich um tert. Arylamine oder Oxadiazolgruppenhaltige Verbindungen. Einen guten Überblick über die Substanzklassen und ihre Verwendung geben z.B. die Veröffentlichungen EP-A-387 715, US-P 4 539 507, 4 720 432 und 4 769 292. Im Prinzip kann man z.B. alle Substanzen verwenden, die als Photoleiter aus der Elektrophotographie bekannt sind. Eine umfassende Beschreibung von Lochleitern und Elektronenleitern ist in EP-A-532 798 gegeben.

Besonders geeignet als ladungstransportierende Substanzen sind Polythiophene oder Mischungen mit Polythiophenen, die in EP 0 686 662 beschrieben sind.

Zur Formulierung der elektrolumineszierenden Schicht werden die photolumineszierenden Farbstoffe in einem löslichen transparenten Binder dispergiert.

Als inerte Binder werden vorzugsweise lösliche transparente Polymere wie z.B. Polycarbonate, Polystyrol und Copolymeren des Polystyrols wie SAN, Polyisulfon, Polymerat auf Basis von Vinylgruppenn-halftigen Monomeren wie z.B. Polyacrylate, Polyvinylcarbazol, Polyvinylpyrrolidon, Vinylacetat- und Vinylalkoholpolymere und -copolymeren Polyolefine, Phenoxyharze usw. eingesetzt. Diese inerten Binder kommen auch als Bindemittel für die elektronenleitenden und/oder lochleitenden Materialien in Frage. Eine umfassende Darstellung geeigneter polymerer Binder ist in EP-A 532 798 gegeben.

EP 0 797 376 A2.

Die Blends aus dem Fluoreszenzfarbstoff und dem inerten Binder zeichnen sich u.a. dadurch aus, daß sie filmbildend sind und durch Gießen, Rakeln oder Spin-coating auf geeignet Träger mit einer leitfähigen Schicht aufgebracht werden können.

Zum Aufbau einer elektrolumineszierenden Anordnung wird eine geeignete Kombination aus einem oder mehreren 5 Fluoreszenzfarbstoffen und einem transparenten Binder in einem geeigneten Lösemittel eingestellt und die Lösung durch bekannte Verfahren - Gießen, Rakeln, Spin-coating - auf die transparente Elektrode aufgebracht.

Dieser Lösung können weiter Substanzen, gegen Luft, Thermooxidation, Ozon und UV-Strahlung wirksame Stabilisatoren, lochleitende und/oder elektronenleitende Verbindungen vor der Schichtherstellung zugesetzt werden.

Im Gegensatz zu einer solchen Mehrkomponentenmischung ist es aber auch möglich, lochleitende und elektronenleitende Materialien in separaten Schichten, gegebenenfalls auch noch zusätzlich, anzuordnen. In diesem Fall wird 10 die lochleitende Substanz, bei der es sich um polymere Verbindungen, Oligomere oder um Monomere, die in einem polymeren Binder dispergiert sind, handeln kann, auf die transparente Elektrode durch Gieß- oder Aufdampfverfahren aufgebracht. Diese Schicht wird im nächsten Schritt mit dem Blend aus Fluoreszenzfarbstoff und Binder überschichtet.

Analog kann die elektronenleitende Schicht separat auf die lichtemittierende Schicht aufgebracht werden. Dazu wird 15 der Elektronenleiter, wobei es sich um ein Polymer oder ein in einem Binder dispergierten Oligomer oder Monomere handeln kann, in einem geeigneten Lösemittel gelöst und auf die lichtemittierende Schicht gegossen oder aufgedampft.

Es ist auch möglich, Lochleiter und Fluoreszenzfarbstoff in einem Blend und den Elektronenleiter als separate Schicht aufzubringen. Weiterhin kann auch erst eine separate Schicht eines Lochleiters aufgebracht werden, die mit 20 ihm Blend aus Fluoreszenzfarbstoff und Elektronenleiter überschichtet wird.

Der Gehalt an niedermolekularem Lochleiter in einem polymeren Binder ist im Bereich von 2 bis 85 Gew.-% variierbar; bevorzugt beträgt der Gehalt 5 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 70 Gew.-%.

Der Gehalt an niedermolekularem Elektronenleiter in polymeren Bindern ist im Bereich von 2 bis 85 Gew.-% variierbar; bevorzugt beträgt der Gehalt 5 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 70 Gew.-%. Filmbildende Elektronenleiter können auch in reiner Form (100 %ig) eingesetzt werden.

Der Gehalt an niedermolekularen Elektronenleitern in polymeren Bindern ist im Bereich von 2 bis 85 Gew.-% variierbar; bevorzugt beträgt der Gehalt 5 bis 75 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 70 Gew.-%. Filmbildende Elektronenleiter können auch in reiner Form (100 %ig) eingesetzt werden.

Als transparenter Träger wird z.B. Glas oder Kunststoffmaterial, z.B. eine Folie aus Polyethylenterephthalat, Polyethylennapthalat, Polycarbonat, Polysulfon oder Polyimid verwendet.

30 Als Elektrodenmaterial sind beispielsweise geeignet:

a) Metallocide, z.B. Indium-Zinn-Oxid (ITO), Zinnoxid (NESA), etc.,

b) semi-transparente Metallfilme, z.B. Au, Pt, Ag, Cu etc.,

35 c) leitfähige Polymerfilme wie Polyaniline, Polythiophene, etc.

Die Metallocid- und die semitransparenten Metallfilmelektroden werden durch Techniken wie Aufdampfen, Aufsputtern, Platinierung, etc., in dünner Schicht aufgebracht.

40 Eine der Elektroden ist in der Regel im sichtbaren Spektralbereich transparent.

Die Dicke der transparenten Elektrode beträgt 50 Å bis etwa mehrere µm, vorzugsweise 100 Å bis 5000 Å.

Die elektrolumineszierende Substanz wird direkt auf die transparente Elektrode oder auf eine gegebenenfalls vorhandene ladungstransportierende Schicht als dünner Film aufgebracht. Die Dicke des Films beträgt 30 Å bis 10 µm, vorzugsweise 50 Å bis 1 µm.

45 Nach dem Trocknen der EL-Schicht und der gegebenenfalls aufgebrachten elektronenleitenden Schicht werden diese mit einer Gegenelektrode ausgerüstet. Diese besteht aus einer leitfähigen Substanz, die transparent sein kann.

Die erfindungsgemäße Anordnung wird durch zwei elektrische Zuführungen (z.B. Metalldrähte) mit den beiden Elektroden in Kontakt gebracht.

Die Anordnungen emittieren beim Anlegen einer Gleichspannung im Bereich bis 100 Volt Licht der Wellenlänge 50 von 400 bis 700 nm. Sie zeigen im Bereich von 400 bis 700 nm Photolumineszenz.

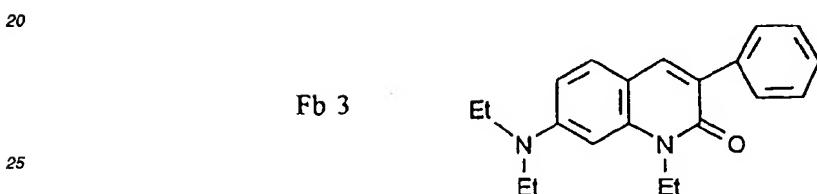
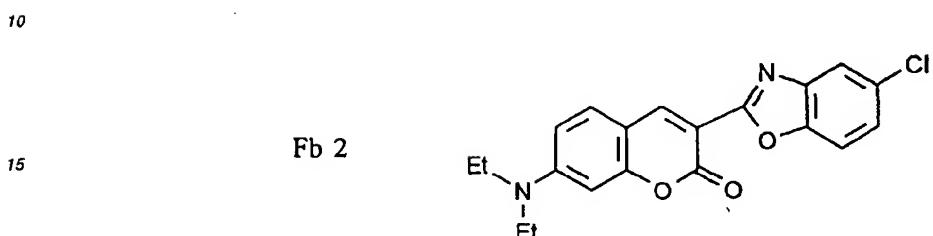
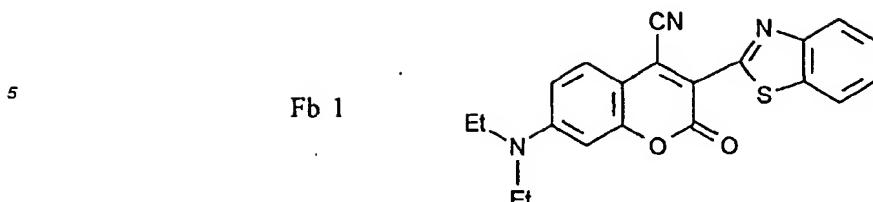
Die erfindungsgemäßen Blendsysteme zeichnen sich durch hohe Quantenausbeuten und geringen Einsatzspannungen für die Elektrolumineszenz aus. Mit ihnen lassen sich unterschiedliche Elektrolumineszenzfarben herstellen.

Die erfindungsgemäßen Blendsysteme können in Displays zur Beleuchtung und zur Informationsdarstellung eingesetzt werden.

55

Beispiele

Zum Aufbau der elektrolumineszierenden Anordnungen werden die Farbstoffe Fb 1, Fb 2 und Fb 3 eingesetzt.



30 Als Träger der Schichtsysteme (Ein- und Zweischichtsysteme) der polymeren LEDs dienen Glassubstrate der Firma Balzers, Baltracon Z 20. Die Substrate werden bereits mit ausgesputtertem transparentem, leitfähigem Indium-Zinn-Oxid (ITO) geliefert. Nach Reinigung der ITO-Oberfläche mit Aceton und Methanol werden hier Lösungen der polymeren Materialien mit einem Spin-Coater der Firma Hamatech, Typ HS 485, mit definierten Drehzahlen aufgeschleudert.

Beispiele 1 bis 3

Zusammensetzung der Blends und Herstellung der lichtemittierenden Schicht

40 Beispiel 1

Niedermolekularer Fluoreszenzfarbstoff Fb 1 (30 Gew.-%) im Blend mit dem polymeren Binder Polyvinylcarbazol (PVK) (70 Gew.-%). Beide werden in Dichlorethan 0,5 %ig gelöst und mit einem 0,45 µm Filter filtriert. Nach dem Pipettieren der Lösung auf die ITO-Anode wird das Substrat bei definierter Drehzahl über eine Zeitspanne von 30 Sekunden am Spin-Coater gedreht. Die roten Blend-Filme ergeben eine Schichtdicke von 110 nm (bei 500 U/min) bzw. 35 nm (bei 1000 U/min).

Beispiel 2

50 Cumarinfarbstoff Fb 2 (30 Gew.-%) im Blend mit dem polymeren Binder Polyvinylcarbazol (PVK) (70 Gew.-%). Beide werden in Dichlorehan 0,5 %ig gelöst und mit einem 0,45 µm Filter filtriert. Hier ergeben 500 bzw. 1000 U/min am Spin-Coater Schichtdicken der grünen Blend-Filme von 150 nm bzw. 80 nm.

Beispiel 3

55 Niedermolekularer Fluoreszenzfarbstoff Fb 3 (30 Gew.-%) im Blend mit dem polymeren Binder Polyvinylcarbazol (PVK) (70 Gew.-%). Beide werden in Dichlorehan 0,5 %ig gelöst und mit einem 0,45 µm Filter filtriert. Am Spin-Coater eingestellte 500 bzw. 1500 U/min ergeben Schichtdicken dieser blauen Blend-Filme von 150 nm bzw. 80 nm.

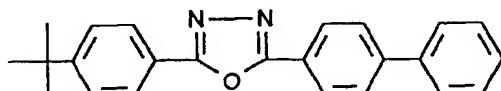
EP 0 797 376 A2

einem Vakuumofen bei einem Druck von 10^{-3} mbar und einer Temperatur von 50°C zwischengelagert, um ein vollständiges Abdampfen der Lösungsmittel zu gewährleisten.

Herstellung von Zweischichtanordnungen mit dem Oxadiazol PBD in polymeren Bindern als Elektronenleiter

5

10



15 Als polymere Elektronentransport-Schicht im Zweischichtaufbau wird das 2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert.-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol (PBD) im Blend mit Polystyrol (PS) im Verhältnis von zwei Teilen PBD und einem Teil PS verwendet. Die zum Spin-Coaten verwendete Lösung ist 0,5 %ig in Ethylacetat bzw. in Tetrahydrofuran (THF) und mit einem 0,45 µm Filter filtriert. Diese zweite Schicht im Mehrschichtaufbau wird mit 1500 U/min aufgeschleudert, was eine zusätzliche Dicke von ca. 40 nm ergab.

20 Das Aufbringen der Kathode erfolgt jeweils bei einem Druck von ca. 10^{-7} mbar in einer Aufdampfanlage der Firma Leybold, Univex 450, wobei als Deckelektrode Aluminium (A1) verwendet wurde.

Die Charakterisierung der Einschicht- bzw. Zweischicht-PLEDs erfolgte an rechnergesteuerten Meßplätzen, an denen die Diodenkennlinien, Spektren der Photolumineszenz und Elektrolumineszenz gemessen wurden.

Alle Anordnungen zeigen Lichtemission beim Anlegen einer elektrischen Spannung

25

Tabelle 1

Materialien	Einsatzspannung (V)	Maxima der PL (nm)	Maxima der EL (nm)
Fb 1 /PVK	3	593	626
Fb 1 / PVK + PBD/PS	13	583	592
Fb 2 / PVK	18	532	522
Fb 2 / PVK+ PBD/PS	10	480	485
Fb 3 / PVK	10	447	442
Fb 3 / PVK+ PBD/PS	12	436	443
PL: Photolumineszenz EL: Elektrolumineszenz			

40

Die Angaben in Tabelle 1 zeigen, daß sich mit den erfindungsgemäßen Blends unterschiedliche Elektrolumineszenzfarben einstellen lassen.

45

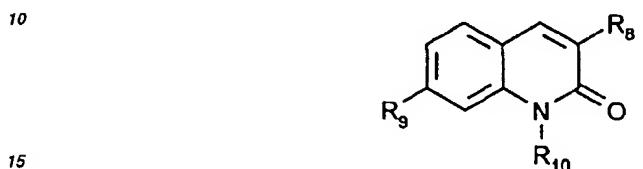
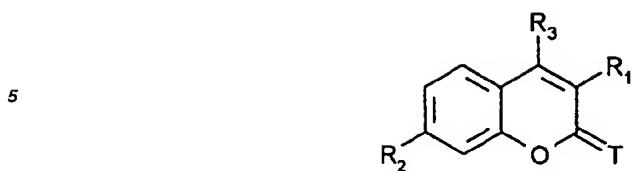
Patentansprüche

50

1. Elektrolumineszierende Anordnungen, die mindestens 2 Elektroden und eine die lichtemittierende Schicht, die einen Farbstoff der Formel (I) und/oder (II) enthält, enthalten:

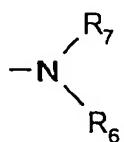
55

EP 0 797 376 A2



wobei

- 20 T für Sauerstoff oder NR₄ steht,
 wobei
- R₄ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl
 steht;
- 25 R₁ und R₈ ein über ein C-Atom gebundener carbo- oder heterocyclischer 5- oder 6-gliedriger Ring
 oder ein über ein N-Atom gebundener 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer Ring bedeutet,
 der zu einer durch die Cumarin-N-Heterocyclus gelegten Achse rotationsunsymmetrisch ist,
 wobei die genannten 5- oder 6-gliedrigen Ringe nicht-ionogene Substituenten tragen kön-
 nen und an sie ein gegebenenfalls substituierter Benzol- oder ein gegebenenfalls substitu-
 ierter Naphthalinring ankondensiert sein kann;
- 30 R₂ und R₉ gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl,
 gegebenenfalls substituiertes Aryl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl bedeutet oder für -
 O-R₅ oder für
- 35



steht, wobei

- 45 R₅, R₆, R₇ oder R₁₀ gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes
 Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl stehen.

- 50 R₃ für H oder CN steht.

2. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 1, wobei

- 55 R₁ und R₈ für einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring stehen, der 1, 2 oder 3 Heteroatome aus der
 Reihe N, O, S enthält und an den ein Benzolring ankondensiert sein kann, wobei sowohl der het-
 rocyclische Ring wie auch der ankondensierte Benzolring durch Substituenten ausgewählt aus Alkyl,
 Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl, Halogen, Alkoxy, Cyan und Acyl substituiert sein können.

3. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 1, wobei Pyrazol, Imidazol, Thiazol, Oxazol, 1,2,4-Triazol,
 1,3,4-Oxadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, Benzimidazol, Benzthiazol, Benzoxazol oder Pyridin als 5- oder 6-gliedriger

EP 0 797 376 A2

heterocyclischer Ring für R₁ und R₈, an den ein Benzolring ankondensiert sein kann, stehen.

4. Elektrolumineszierende Anordnung gemäß Anspruch 1, wobei R₁ und R₈ für einen heterocyclischen Rest der Formel (III)

5



10

stehen, worin

Y Sauerstoff, Schwefel oder NR¹¹ bezeichnet, wobei

15

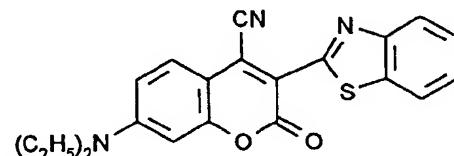
R¹¹ für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Cycloalkyl oder Aralkyl steht und der Ring A durch vorzugsweise 1 bis 2 Substituenten aus der Reihe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Brom, Chlor, Phenyl, Cyclohexyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Sulfamoyl oder C₁-C₄-Alkoxycarbonyl substituiert sein kann.

20

5. Elektrolumineszierende Anordnung, worin die folgenden Farbstoffe

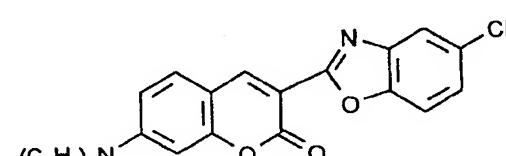
25

Fb 1



30

Fb 2



35

Fb 3



40

verwendet werden.

45

6. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anordnungen eine oder mehrere ladungsinjizierende Materialien enthalten.

50

7. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anordnungen eine oder mehrere ladungstransportierende Materialien enthalten.

55

8. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ladungsinjizierenden Materialien in einer separaten Schicht angebracht sind.

9. Elektrolumineszierende Anordnungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ladungstransportierenden Materialien in einer separaten Schicht angebracht sind.

EP 0 797 376 A2

10. Verwendung der Farbstoffe aus Anspruch 5 in elektrolumineszierenden Anordnungen für Displays für Beleuchtungszwecke und Informationsdarstellung.

5

10

15

20

25

30

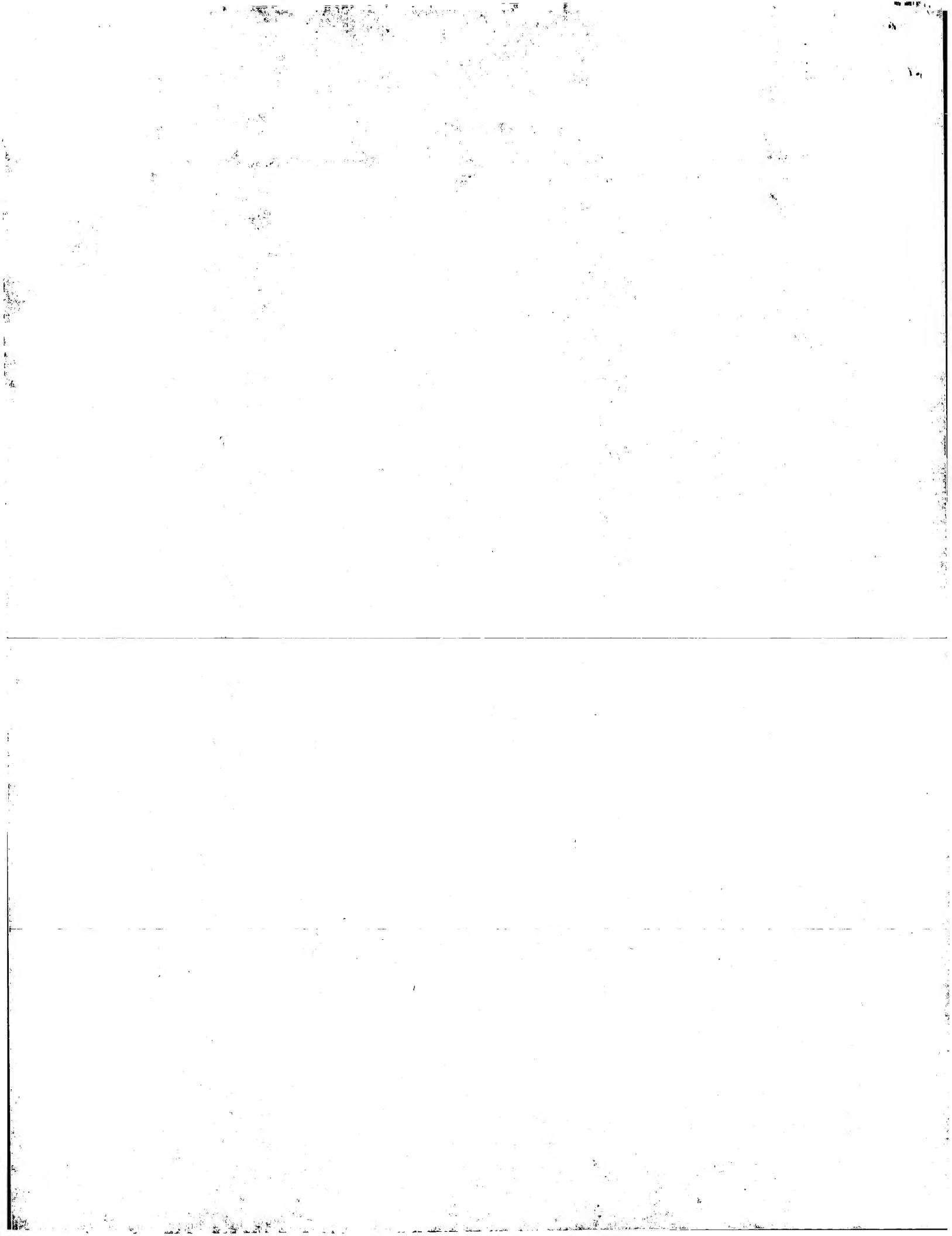
35

40

45

50

55



011482311

WPI Acc No: 1997-460216/ 199743

XRAM Acc No: C97-147043

XRPX Acc No: N97-383207

Castable light-emitting layers for electroluminescence devices -
containing specified coumarin or quinolone dyes

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: CLAUSSEN U; EGERER G; ELSCHNER A; KARG S; MICHAELIS S; THURM S;
WEHRMANN R

Number of Countries: 009 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 797376	A2	19970924	EP 97103671	A	19970306	199743 B
DE 19610723	A1	19970925	DE 1010723	A	19960319	199744
JP 9255947	A	19970930	JP 9776725	A	19970313	199749
KR 99000011	A	19990115	KR 979158	A	19970318	200010

Priority Applications (No Type Date): DE 1010723 A 19960319

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 797376 A2 G H05B-033/14

Designated States (Regional): BE CH DE FR GB LI NL

DE 19610723 A1 9 H05B-033/14

JP 9255947 A 8 C09K-011/06

KR 99000011 A H05B-033/14

Abstract (Basic): EP 797376 A

Two-electrode electroluminescent devices have a light-emitting layer containing a dye : Where T = O or NR4, with R4 = H or optionally substituted alkyl or aryl; R1 and R8 = a 5- or 6-membered carbo- or hetero-cyclic ring bonded via a C atom or a 5- or 6-membered heterocyclic ring bonded via an N atom, the ring being rotationally non-symmetrical to the axis of the coumarin-N-heterocycle and optionally carrying non-ionic substituents and optionally being condensed to optionally substituted benzene or naphthalene rings; R2 and R9 = alkenyl, optionally substituted-alkyl, -cycloalkyl, -aryl or -aralkyl, -OR5 or -NR6R7; R5 - R7 and R10 = H or optionally substituted alkyl or aryl; and R3 = H or CN.

USE - Claimed use is in illumination or information display.

ADVANTAGE - The substance

can be dispersed in thermoplastics which can then be cast to give layer systems, such casting giving higher productivity than vapour deposition methods.

Dwg.0/0

Title Terms: CAST; LIGHT; EMIT; LAYER; ELECTROLUMINESCENT; DEVICE; CONTAIN; SPECIFIED; COUMARIN; QUINOLONE; DYE

Derwent Class: A85; E23; L03; U14; X26

International Patent Class (Main): C09K-011/06; H05B-033/14

International Patent Class (Additional): C09K-011/06

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-E11; E24-A02; E24-A03; L03-C04A; L03-H04A

Manual Codes (EPI/S-X): U14-J; X26-J

Chemical Fragment Codes (M4):

01 C316 D012 D013 D014 D019 D021 D022 D029 D120 D711 E400 E600 F010
F020 F021 G001 G002 G003 G010 G011 G012 G013 G019 G020 G021 G022
G029 G030 G039 G040 G050 G100 G111 G112 G113 G221 G299 G553 G563
H100 H102 H103 H141 H142 H161 H181 H201 H401 H441 H541 H542 H602
H603 H641 H715 H721 J011 J231 J521 K353 K442 L142 L355 L9 L942 L943
M1 M112 M113 M114 M115 M116 M119 M121 M122 M123 M124 M125 M129 M132
M135 M141 M143 M149 M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220
M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M271 M272 M273
M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322
M331 M332 M333 M340 M342 M373 M391 M412 M511 M512 M520 M521 M530
M531 M532 M533 M540 M541 M542 M781 M782 M903 M904 Q454 Q613 R043
W003 W030 W335 9743-A8901-M 9743-A8901-U

02 C316 D012 D013 D014 D019 D021 D022 D029 D621 D622 D711 E400 E600 F010

F020 F021 G001 G002 G003 G010 G011 G012 G013 G019 G020 G021 G022
G029 G030 G039 G040 G050 G100 G111 G112 G113 G221 G299 G553 G563
H100 H101 H102 H103 H121 H141 H142 H161 H181 H201 H401 H441 H541
H542 H602 H603 H641 H715 H721 J011 J231 J521 K353 K442 L941 L943 M1
M112 M113 M114 M115 M116 M119 M121 M122 M123 M124 M125 M129 M132
M135 M141 M143 M149 M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220
M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M271 M272 M273
M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322
M331 M332 M333 M340 M342 M373 M391 M412 M511 M512 M520 M521 M530
M531 M532 M533 M540 M541 M542 M781 M782 M903 M904 Q454 Q613 R043
W003 W030 W335 9743-A8902-M 9743-A8902-U
03 C316 D012 D013 D014 D021 D022 D622 D711 E400 E600 F010 F020
F021 G001 G002 G003 G010 G011 G012 G013 G019 G020 G021 G022 G029
G030 G039 G040 G050 G100 G111 G112 G113 G221 G299 G553 G563 H100
H102 H103 H141 H142 H161 H181 H2 H201 H211 H401 H441 H541 H542 H602
H603 H641 H715 H721 J011 J231 J521 K353 K442 L355 L9 L941 L943 M1
M112 M113 M114 M115 M116 M119 M121 M122 M123 M124 M125 M129 M132
M135 M141 M143 M149 M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220
M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M271 M272 M273
M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322
M331 M332 M333 M340 M342 M373 M391 M412 M511 M512 M520 M521 M530
M531 M532 M533 M540 M541 M542 M781 M782 M903 M904 Q454 Q613 R043
W003 W030 W335 9743-A8903-M 9743-A8903-U

Polymer Indexing (PS) :

<01>
001 018; G0624 G0022 D01 D07 D12 D10 D25 D22 D33 D41 D51 D53 D58 D79
F08 F07; H0317; S9999 S1434; H0000; S9999 S1627 S1605
002 018; ND01; Q9999 Q7512; Q9999 Q8311 Q8264; N9999 N5743; N9999 N7329
N7078 N7034 N7023; N9999 N7147 N7034 N7023; K9483-R; K9529 K9483;
K9676-R; K9687 K9676; K9712 K9676; Q9999 Q6791
003 018; R00811 G1989 G1978 D01 D11 D10 D50 D69 D82 Cl 7A; A999 A475

Generic Compound Numbers: 9743-A8901-M; 9743-A8901-U; 9743-A8902-M;
9743-A8902-U; 9743-A8903-M; 9743-A8903-U